

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2620853 C3

⑤① Int. Cl. 3:
C08F279/02

②① Aktenzeichen: P 26 20 853.7-44
②② Anmeldetag: 11. 5. 76
④③ Offenlegungstag: 18. 11. 76
④④ Bekanntmachungstag: 11. 10. 79
④⑤ Veröffentlichungstag: 19. 5. 82

Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
12.05.75 JP P54656-75

⑦③ Patentinhaber:
Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Ibaragi, Toshio, Kawasaki, JP; Satake, Kunio, Yokohama,
JP; Yamada, Tsuyoshi, Yokosuka, JP; Hayakawa, Kiyoshi,
Yokohama, JP

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE-AS 11 04 702
FR 13 98 151
GB 13 62 399
GB 12 34 026

⑤④ Hochschlagfestes Polystyrol

DE 2620853 C3

DE 2620853 C3

26 20 853

1

2

Patentansprüche:

1. Hochschlagfestes Polystyrol, erhalten durch Pfropfpolymerisation von Styrol oder einem Gemisch aus Styrol und höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines weiteren Comonomeren auf mindestens ein Polybutadien in einem Mengenverhältnis von 80 bis 98 Gew.-Teilen Styrol und gegebenenfalls Comonomeren zu 20 bis 2 Gew.-Teilen Polybutadien, wobei das verwendete Polybutadien durch Lösungspolymerisation unter Verwendung eines Organolithium-Katalysators hergestellt worden ist, einen 1,2-Vinylgehalt von mehr als 15% und bis 35%, einen cis-1,4-Anteil von 20 bis 85%, einen Mooney-Viskositäts-Wert (ML_{1+4}) von 25 bis 85 und eine Lösungviskosität (LV) von 50 bis 200 cps bei 25°C, gemessen an einer Lösung von 5 Gew.-% des Polybutadiens in Styrol, aufweist und der Beziehung $20 \times$ gemessener Mooney-Wert $\leq LV \leq 3,0 \times$ gemessener Mooney-Wert Genüge getan wird.

2. Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Polybutadien aus mehr als 50 Gew.-% 1,3-Butadien und weniger als 50 Gew.-% eines oder mehrerer anderer konjugierter Diolefine besteht.

3. Polystyrol nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

daß das andere konjugierte Diolefin Isopren oder 1,3-Pentadien ist.

4. Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybutadien einen 1,2-Vinylgehalt von 16 bis 35%, einen cis-1,4-Gehalt von 25 bis 45%, einen Mooney-Viskositäts-Wert (ML_{1+4}) von 30 bis 70, sowie eine Lösungviskosität (LV) von 50 bis 150 cps bei 25°C gemessen an einer Lösung von 5 Gew.-% des Polybutadiens in Styrol aufweist und daß der Beziehung $1,5 \times$ gemessener Mooney-Wert $\leq LV \leq 2,5 \times$ gemessener Mooney-Wert Genüge getan wird.

5. Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybutadien einen 1,2-Vinylgehalt von 17 bis 30%, einen cis-1,4-Gehalt von 30 bis 40%, einen Mooney-Viskositäts-Wert (ML_{1+4}) von 30 bis 65, sowie eine Lösungviskosität (LV) von 50 bis 135 cps bei 25°C, gemessen an einer Lösung von 5 Gew.-% des Polybutadiens in Styrol aufweist und daß der Beziehung $1,6 \times$ gemessener Mooney-Wert $\leq LV \leq 2,2 \times$ gemessener Mooney-Wert Genüge getan wird.

Die Erfindung betrifft hochschlagfestes Polystyrol, das durch Pfropfpolymerisation von Styrol oder einem Gemisch aus Styrol und höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines weiteren Comonomeren auf mindestens ein Polybutadien erhalten wird.

Es sind schon verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um die Bruchigkeit von Polystyrol zu verbessern. So sind schon Verfahren zur Herstellung von schlagfestem Polystyrol durch Massepolymerisation (US-PS 26 94 692) oder Masse-Suspensionspolymerisation (US-PS 28 62 906) einer Styrol-Lösung, die nicht-vulkanisierten Kautschuk als Mittel zur Erzielung einer Zähigkeit enthält, oder eines mechanischen Gemisches von Polystyrol mit nicht-vulkanisiertem Kautschuk beschrieben worden. Der unvulkanisierte Kautschuk, der als Mittel zur Erzielung von Zähigkeit verwendet wird, kann z. B. Polybutadien, Butadien/Styrol-Kautschuk und dergleichen umfassen. Polybutadien ist im allgemeinen hinsichtlich der Schlagfestigkeit bei niederen Temperaturen besser als der Butadien-Styrol-Kautschuk. Als Polybutadien sind auch schon sogenannte Nieder-cis-Polybutadiene mit einem cis-1,4-Gehalt von 25 bis 45% und einem 1,2-Vinylgehalt von weniger als 15%, erhalten durch Lösungspolymerisation mit Organolithiumkatalysatoren, (GB-PS 9 98 772) oder sogenannte Hoch-cis-Polybutadiene mit einem cis-1,4-Gehalt von mehr als 90%, erhalten durch Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren, verwendet worden. Da die Hoch-cis-Polybutadiene mehr Verunreinigungen, z. B. Gele, enthalten als die Nieder-cis-Polybutadiene, nimmt der Handelswert des resultierenden schlagfesten

Polystyrol; aufgrund des schlechten Aussehens, z. B. von Fischeaugen, ab. Die Hoch-cis-Polybutadiene sind daher als Zähigkeitsmittel für den technischen Gebrauch nicht so gut geeignet wie die Nieder-cis-Polybutadiene. In Masse oder Masse/Suspension polymerisiertes Polystyrol mit Nieder-cis-Polybutadienen, wie sie oben beschrieben wurden, als Zähigkeitsmittel hat zwar eine sehr gute Schlagfestigkeit und ein sehr gutes Aussehen, besitzt aber verschiedene Nachteile. So ist es erforderlich, um bessere mechanische Eigenschaften des resultierenden schlagfesten Polystyrols zu erhalten, ein Nieder-cis-Polybutadien mit einem höheren Molekulargewicht als das herkömmliche Nieder-cis-Polybutadien zu verwenden, wodurch die Viskosität der durch Auflösen des Polybutadiens in Styrol erhaltenen Lösung zu hoch wird, was bei der technischen Herstellung Schwierigkeiten beim Rühren und beim Transport bringt. Auch der Durchsatz wird hierdurch verschlechtert. Insbesondere dann, wenn große Mengen des Zähigkeitsmittels verwendet werden, werden diese Nachteile schwerwiegend. Wenn ein Butadien/Styrol-Kautschuk als Zähigkeitsmittel verwendet wird, um die obengenannten Nachteile des Polybutadiens zu beheben, ist die Niedertemperaturschlagfestigkeit des resultierenden Polystyrols nicht befriedigend, obgleich die Viskosität der Lösung vermindert wird.

In neuerer Zeit wird mit der steigenden Verwendung von Elektrogeräten in kalten Gegenden und von gefrorenen Nahrungsmitteln die Niedertemperaturschlagfestigkeit von Formkörpern aus schlagfestem Polystyrol immer wichtiger, was insbesondere dann der Fall ist, wenn die Gegenstände bei niederen Temperatu-

26 20 853

3

ren, wie -40°C oder weniger, verwendet werden sollen.

Man nimmt im allgemeinen an, daß die Faktoren, die dem Polystyrol die Zähigkeit verleihen, von der Kautschukphase abhängig sind, welche als Teilchen in der Polystyrolphase dispergiert sind, d. h., daß, je niedriger die Glasübergangstemperatur (T_g) des Kautschuks ist, desto höher die Niedertemperaturschlagfestigkeit des Polystyrols wird. Es ist weiterhin bekannt, daß die T_g von Polybutadien niedriger wird, wenn der cis-1,4-Gehalt zunimmt und der 1,2-Vinylgehalt abnimmt. Es ist daher schon die Verwendung von Polybutadien mit einem hohen cis-1,4-Gehalt und einem niedrigen 1,2-Vinylgehalt als Zähigkeitsmittel vorgeschlagen worden, um die Niedertemperaturschlagfestigkeit von Polystyrol zu erhöhen (vgl. z. B. JP-PS 46 691/73).

Aus der DE-AS 11 04 702 und der entsprechenden GB-PS 8 80 938 ist bekannt, daß man die Schlagfestigkeit von Polystyrol durch Zusatz von 1,2-Polybutadien verbessern kann. Ein geeignetes Polybutadien läßt sich beispielsweise nach einem Verfahren herstellen, das in der GB-PS 8 35 752 und der GB-PS 8 54 615 beschrieben ist. Diese Polybutadiene enthalten jedoch mindestens 60%, durchschnittlich sogar 80 bis 90% 1,2-(oder 3,4-)Vinylseitengruppen. Die Mooney-Viskosität und die Lösungviskosität der verwendeten Polybutadiene sind offensichtlich nicht von Bedeutung.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wird zwar die Schlagfestigkeit von Polystyrol verbessert, wegen des zu hohen Vinylgruppengehalts der verwendeten Polybutadiene zeigt das so verbesserte Polystyrol jedoch stark verminderte Tieftemperatur-Schlagfestigkeit. Darüber hinaus ist allgemein bekannt, daß die Einfriertemperatur T_g von bekannten 1,2-Polybutadienen mit einem 1,2-Vinylgruppengehalt von 60% oder mehr so hoch ist, daß bei tiefen Temperaturen keine Kautschukelastizität mehr vorliegt und der so verwendete Kautschuk daher keine ausreichende Wirkung als Modifizierungsmittel zeigt. In der FR-PS 13 98 161 wird schlagfestes Polystyrol mit guter Izod-Schlagfestigkeit bei 25°C beschrieben, welches als Modifizierungsmittel ein lineares Polybutadien enthält, das mindestens 23% cis-1,4-, mindestens 50% trans-1,4- und höchstens 15% 1,2-Vinylgruppen enthält. Auch in diesem Fall finden sich keine Angaben über die Lösungviskosität oder Mooney-Viskosität der vorliegenden Polybutadiene. Wie darüber hinaus aus den Beispielen dieser Patentschrift ersichtlich ist, wird im wesentlichen lineares 1,2-Polybutadien verwendet.

Polystyrol, das unter Verwendung eines solchen Polybutadiens hergestellt wurde, zeigte jedoch eine wesentlich verschlechterte Schlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen und ist somit zur Herstellung von Gegenständen, die bei tiefen Temperaturen Anwendung finden sollen und bei diesen Temperaturen mechanisch beständig sein müssen, ungeeignet.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, hochschlagfestes Polystyrol zur Verfügung zu stellen, welches gute Schlagfestigkeit und speziell sehr gute Schlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen, wie -40°C oder darunter, aufweist.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß die Bewertung der Schlagfestigkeit bei -40°C oder darunter nicht ausreichend ist, wenn lediglich die herkömmliche Izod-Schlagfestigkeit gemessen wird. Dagegen gibt die Fallgewichts-Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei Spritzgußgegenständen, die Festigkeit in der Praxis ungefähr wieder.

Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, daß die

4

Fallgewichts-Schlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen in enger Beziehung zu dem 1,2-Vinylgruppengehalt des als Modifizierungsmittel eingesetzten Polybutadiens steht. Es wurde ferner festgestellt, daß ein ganz spezieller Bereich für den 1,2-Vinylgruppengehalt in dem Polybutadien von Bedeutung ist, was im völligen Gegensatz zu der bisher herrschenden Auffassung steht, daß gerade ein niedriger 1,2-Vinylgruppengehalt vorzuziehen sei.

Gegenstand der Erfindung ist somit hochschlagfestes Polystyrol, erhalten durch Pfropfcopolymerisation von Styrol oder einem Gemisch aus Styrol und höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines weiteren Comonomeren auf mindestens ein Polybutadien in einem Mengenverhältnis von 80 bis 98 Gew.-Teilen Styrol und gegebenenfalls Comonomeren zu 20 bis 2 Gew.-Teilen Polybutadien, wobei das verwendete Polybutadien durch Lösungspolymerisation unter Verwendung eines Organolithium-Katalysators hergestellt worden ist, einen 1,2-Vinylgehalt von mehr als 15% und bis 35%, einen cis-1,4-Anteil von 20 bis 85%, einen Mooney-Viskositäts-Wert (ML_{1+4}) von 25 bis 85 und eine Lösungviskosität (LV) von 50 bis 200 cps bei 25°C , gemessen an einer Lösung von 5 Gew.-% des Polybutadiens in Styrol aufweist und der Beziehung $1,5 \times$ gemessener Mooney-Wert $\leq LV \leq 3,0 \times$ gemessener Mooney-Wert Genüge getan wird.

Das erfindungsgemäße hochschlagfeste Polystyrol hat eine ausgezeichnete praktische Niedertemperaturschlagfestigkeit im Vergleich nicht nur zu der Verwendung eines Styrol/Butadien-Kautschuks des Random-Copolymertyps, hergestellt durch Lösungspolymerisation, sondern auch im Vergleich zu der Verwendung eines Polybutadiens mit hohem cis-Gehalt, hergestellt mit einem Ziegler-Katalysator. Dabei handelt es sich um das wichtigste Merkmal der Erfindung, das nur dann erreicht werden kann, wenn man das spezielle Polybutadien verwendet, das durch Lösungspolymerisation mit einer Organolithiumverbindung als Katalysator hergestellt wird und das einen 1,2-Vinylgehalt von mehr als 1 und 15 bis 35% und spezielle Mooney- und Lösungviskositäten besitzt. Dieses Merkmal steht im Gegensatz zu dem herkömmlichen Wissen, daß ein niedriger 1,2-Vinylgehalt des Polybutadiens den T_g -Wert des Kautschuks erniedrigt und die Niedertemperaturschlagfestigkeit des Polystyrols erhöht. Da weiterhin das erfindungsgemäß verwendete spezielle Polybutadien eine niedrige Lösungviskosität, gelöst in Styrol, im Vergleich zu einem herkömmlichen Polybutadien, hergestellt mit einer Lithiumverbindung als Katalysator, besitzt, verhält es sich beim technischen Betrieb, z. B. beim Rühren und beim Transport, sehr vorteilhaft.

Das erfindungsgemäß als Zähigkeitsmittel verwendete spezielle Polybutadien sollte den unten angegebenen Bedingungen genügen.

Zum ersten muß das spezielle Polybutadien einen 1,2-Vinylgehalt von mehr als 15 und bis 35, vorzugsweise 16 bis 35, insbesondere 17 bis 30% und einen cis-1,4-Gehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 25 bis 45, insbesondere von 30 bis 40% haben. Wenn die Mikrostruktur des Polybutadiens außerhalb der obengenannten Bereiche liegt, dann wird die Fallgewichts-Schlagfestigkeit bei niedrigen Temperaturen und der praktische Wert des resultierenden Polystyrols erniedrigt. Die Verteilung der 1,2-Vinylbindung kann jede beliebige Anordnung einnehmen und es kann z. B. eine gleichförmige Verteilung in den Molekülketten oder eine allmählich abnehmende Verteilung entlang der Molekülketten,

26 20 853

5

eine Verteilung in Blöcken oder in willkürlicher Weise oder dergleichen vorliegen. In jedem Fall muß der 1,2-Vinylgehalt mehr als 15 und bis 35% betragen.

Zum zweiten muß das spezielle Polybutadien eine Mooney-Viskosität (ML_{1+4}) von 25 bis 85, vorzugsweise 30 bis 70, insbesondere 30 bis 65 haben und die Lösungsviskosität (LV) von Styrol, das 5 Gew.-% des Polybutadiens enthält, muß bei 25°C 50 bis 200 cps, vorzugsweise 50 bis 150 cps, insbesondere 50 bis 135 cps betragen. Schließlich muß der Beziehung

$$1,5 ML_{1+4} \leq LV \leq 3,6 ML_{1+4}$$

vorzugsweise der Beziehung

$$1,5 ML_{1+4} \leq LV \leq 2,5 ML_{1+4}$$

insbesondere der Beziehung

$$1,6 ML_{1+4} \leq LV \leq 2,2 ML_{1+4}$$

Genüge getan werden.

Wenn das Polybutadien eine Mooney-Viskosität von weniger als 25 hat oder wenn die LV niedriger als 50 cps ist, dann hat das resultierende Polystyrol eine niedrigere Schlagfestigkeit und Zugfestigkeit. Wenn das Polybutadien eine Mooney-Viskosität von mehr als 85 oder eine LV von mehr als 200 cps hat, dann liegen mehrere Nachteile vor, da die Auflösung des Kautschuks in dem Styrol länger andauert und das Rühren und der Transport erschwert werden, wodurch der Durchsatz erniedrigt wird. Wenn die LV mehr als 3,0 ML_{1+4} beträgt, dann nimmt die Lösungsviskosität zu und die Produktivität wird erniedrigt, wenn man ein hochschlagfestes Polystyrol mit den gleichen physikalischen Eigenschaften herstellen will. Wenn weiterhin die LV weniger als 1,5 ML_{1+4} ist, dann wird die Schlagfestigkeit des resultierenden Polystyrols sehr stark erniedrigt, da die Radien der Kautschukteilchen in dem Polystyrol zu klein werden.

Das erfindungsgemäß als Zähigkeitsmittel verwendete spezielle Polybutadien wird durch Lösungspolymerisation unter Verwendung einer Organolithiumverbindung als Katalysator hergestellt.

Als Organolithiumverbindung wird vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffverbindung verwendet, die im Molekül an mindestens ein Lithiumatom gebunden ist. Beispiele für organische Lithiumverbindungen sind

Methylolithium, Isopropylolithium,
n-Butyllithium, t-Butyllithium,
sec-Butyllithium, t-Octyllithium,
n-Decyllithium, Phenyllithium,
Naphthyllithium, 4-Butylphenyllithium,
p-Tolyllithium, 4-Phenylbutyllithium,
Cyclohexyllithium, 4-Butylcyclohexyllithium,
4-Cyclohexylbutyllithium,
Dilithiomethan, 1,4-Dilithiobutan,
1,10-Dilithiodecan, 1,20-Dilithioeicosan,
1,4-Dilithiocyclohexan,
1,4-Dilithio-2-buten, 1,8-Dilithio-3-decen,
1,4-Dilithiobenzol,
1,2-Dilithio-1,2-diphenyläthan,
1,2-Dilithio-1,8-diphenyloctan,
1,3,5-Trilithiopentan,
1,3,15-Trilithioeicosan,
1,3,5-Trilithiocyclohexan,
1,3,5,18-Tetralithiooctadecan,
1,5,10,20-Tetralithioeicosan,
1,2,4,6-Tetralithiocyclohexan,
4,4'-Dilithiobiphenyl und dergleichen.

Unter diesen werden n-Butyllithium und sec-Butyllithium bevorzugt.

6

Um den gewünschten 1,2-Vinylgehalt zu erhalten, kann dem Polymerisationssystem ein Vinylierungsmittel zugesetzt werden. Als Vinylierungsmittel können polare Verbindungen, wie Äther, z. B.

Dimethyläther, Diäthyläther,
Tetrahydrofuran, Äthylmethyläther,
Äthylpropyläther, Di-n-propyläther,
Di-n-octyläther, Dibenzyläther,
Diphenyläther, Anisol,
1,2-Dimethoxyäthan, Dioxan und Paraldehyd,
Thioäther, z. B. Dimethylsulfid,
Diäthylsulfid, Di-n-propylsulfid,
Di-n-butylsulfid, Methyläthylsulfid,
Amine, z. B. Dimethyläthylamin,
Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin,
Trimethylamin, Triäthylamin,
N,N-Dimethylanilin, Pyridin,
Chinolin, N-Äthylpiperidin,
N-Methyl-N-äthylanilin, N-Methylmorpholin,

wie sie in der JP-AS 15 386/61 und J. Polymer Sci. 17, 299 (1960) beschrieben sind, sowie Hexamethylphosphoramid, wie es in der JP-AS 5 904/68 beschrieben wird, verwendet werden. Diese polare Verbindungen können im Bereich von 0,005 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymerisationslösung, verwendet werden.

Um die gewünschte Mooney- und Lösungsviskosität zu erhalten, sollte der Lösungspolymerisation des Butadiens unter Verwendung der Organolithiumverbindung als Katalysator besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Auf dem Markt erhältliche Polybutadiene haben im allgemeinen LV-Werte von mehr als 3,0 ML_{1+4} . Die Einstellung der Mooney-Viskosität und der Lösungsviskosität kann in der Weise erzielt werden, daß man die Menge des verwendeten Katalysators verringert oder vergrößert. Bevorzugte Methoden, um die LV-Werte zwischen 1,5 ML_{1+4} und 3,0 ML_{1+4} einzustellen, bestehen darin, eine kleine Menge von Divinylbenzol dem Polymerisationssystem zuzusetzen (JP-AS 17 074/64), eine Kupplungsreaktion zu bewirken, indem man ein lebendes Polymeres mit einem polyfunktionellen Kupplungsmittel, z. B. einem Halogenid, wie Zinn(IV)chlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan etc., einem Diester, z. B. Glycerintristearat, Glycerintrioleat etc., behandelt (J. Polymer Sci. Teil A, 3, 93 bis 103 [1965]) und dergleichen. Die Menge des verwendeten polyfunktionellen Kupplungsmittels kann 0,1 bis 1,5 Äquivalente der Lithiummenge in dem Polymerisationssystem betragen. Auch andere herkömmliche Methoden können angewandt werden, um die Viskositäten auf die gewünschten Werte einzustellen.

Die Lösungspolymerisation des Butadiens kann im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von -80 bis +200, vorzugsweise 0 bis 170°C, durchgeführt werden.

Es können alle beliebigen Polymerisationsdrücke angewendet werden, wenn das Monomere im wesentlichen im flüssigen Zustand gehalten wird. Es kann entweder ein absatzweise geführtes oder ein kontinuierliches Verfahren angewendet werden. Die Polymerisationszeit beträgt gewöhnlich 1 sec bis 24 h.

Das Polybutadien mit den oben angegebenen Spezifikationen wird in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsteilen, vorzugsweise 3 bis 15 Gewichtsteilen, in 80 bis 98 Gewichtsteilen, vorzugsweise 85 bis 97

26 20 853

7

Gewichtsteilen, Styrol, wobei die Gesamtmenge Polybutadien und Styrol 100 Gewichtsteile beträgt, aufgelöst. Bei Polybutadienmengen unterhalb 2 Gewichtsteilen kann keine wesentliche Zunahme der Schlagfestigkeit des resultierenden Polystyrols erwartet werden. Bei Polybutadienmengen von mehr als 20 Gewichtsteilen nimmt die Viskosität der Lösung zu und die Produktivität wird erniedrigt. Weiterhin hat das resultierende Polystyrol erheblich schlechtere Werte hinsichtlich der Zugfestigkeit, der Härte und der Verformbarkeit. Das Polybutadien kann für sich oder als Gemisch aus zwei oder mehreren der oben angegebenen Polybutadiene verwendet werden. Eine kleine Menge von anderen Kautschuken, z. B. eines Styrol/Butadien-Kautschuks, erhalten durch Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation, kann zusammen mit dem Polybutadien verwendet werden, sofern die Eigenschaften des Polybutadiens hierdurch nicht beeinflusst werden.

Ein Teil des 1,3-Butadiens kann durch ein oder mehrere konjugierte Diolefine ersetzt werden, z. B. durch Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2-Äthyl-1,3-butadien, 2,3-Diäthyl-1,3-butadien, 2-Phenyl-1,3-butadien, 2,3-Diphenyl-1,3-butadien und dergleichen. Die konjugierten Diolefine können in Mengen von weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden Polybutadiens, verwendet werden. Unter den konjugierten Diolefinen werden Isopren und 1,3-Pentadien bevorzugt.

Das Styrol, welches das spezielle Polybutadien auflöst, wird radikalisch polymerisiert. Beim technischen Betrieb werden als radikalische Polymerisation die Massepolymerisation und die Masse-Suspensions-Polymerisation bevorzugt.

Bei der Massepolymerisation wird die Polymerisation des Styrols, das das spezielle Polybutadien gelöst enthält, unter Erhitzen auf eine Temperatur von 95 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C, in Abwesenheit eines Katalysators oder auf eine Temperatur von 20 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, in Gegenwart eines Katalysators oder im Falle einer Strahlungspolymerisation durchgeführt, bis die Polymerisation des Styrols praktisch vervollständigt ist, beispielsweise bis zu einer Umwandlung des Styrols von mehr als 80%.

Als Polymerisationsinitiatoren können die herkömmlichen Verbindungen verwendet werden, wie Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Lauroylperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylperoxybenzoat, t-Butylhydroperoxid, Diacetylperoxid, Diäthylperoxydicarbonat, Cumylhydroperoxid, Cumylperoxid und dergleichen. Diese können entweder für sich oder im Gemisch eingesetzt werden. Die Polymerisationsinitiatoren können im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymerisationslösung, verwendet werden.

Bei der Bestrahlungspolymerisation können herkömmliche Bestrahlungsmethoden verwendet werden. Erforderlichenfalls können zu dem Polymerisationssystem selbstschmierende Mittel, z. B. flüssiges Paraffin, in Mengen von 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polymeren, gegeben werden. Während der Massepolymerisation ist die Einstellung des Rührens wichtig. Wenn die Umwandlung des Styrols in das Polymere 30% oder mehr erreicht hat, dann wird es bevorzugt, das Rühren abzubrechen oder das Rühren mit sehr niedriger Geschwindigkeit fortzusetzen. Zu starkes Rühren vermindert manchmal die Festigkeit des resultierenden Polymeren. Es ist auch zu bevorzugen, die Massepolymerisation in Gegenwart einer geringen Menge eines Verdünnungsmittels, z. B. von Toluol,

8

Äthylbenzol, Benzol, Isopropylbenzol, Diphenylmethan, Cyclohexan und dergleichen, durchzuführen. Das Verdünnungsmittel kann durch Erhitzen zusammen mit nicht-umgesetztem Styrol nach der Polymerisation entfernt werden. Zur Regelung des Molekulargewichts kann eine geringe Menge von t-Dodecylmercaptan, α -Methylstyrol-dimeren und dergleichen verwendet werden. Wenn in dem erzeugten Polymeren nach der Polymerisation noch eine geringe Menge von nicht-umgesetztem Styrol vorhanden ist, dann wird es bevorzugt, das nicht-umgesetzte Styrol nach herkömmlichen Methoden zu entfernen, z. B. durch Unterdruck, durch Entfernung in einer Extrudierungsvorrichtung, die zur Entfernung von flüchtigen Substanzen ausgebildet ist, und dergleichen.

Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polystyrols angewendete Masse-Suspensions-Polymerisation ist eine Polymerisation, bei der die erste Hälfte in der Masse und die zweite Hälfte im suspendierten Zustand durchgeführt wird. Das Styrol, welches das spezielle Polybutadien enthält, wird nämlich, wie oben beschrieben, unter Erhitzen auf eine Temperatur von 50 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, in Gegenwart eines Katalysators oder auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 150°C, in Abwesenheit eines Katalysators oder unter Bestrahlung polymerisiert, bis 50% oder weniger, vorzugsweise 10 bis 40%, des Styrols teilweise polymerisiert sind. Sodann wird das teilweise polymerisierte Gemisch in einem wäßrigen Medium in Gegenwart eines Suspensionsstabilisators mit oder ohne Zusatz eines oberflächenaktiven Mittels unter Rühren dispergiert und die Reaktion wird als Suspensionspolymerisation bei einer Temperatur von 80 bis 180°C, vorzugsweise 80 bis 160°C, in Gegenwart eines Katalysators oder bei einer Temperatur von 90 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C, in Abwesenheit eines Katalysators vorgenommen. Als Suspensionsstabilisatoren können herkömmliche Substanzen, wie Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohol und dergleichen, verwendet werden. Als oberflächenaktive Mittel können herkömmliche Substanzen, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumstearat und dergleichen, verwendet werden.

Das resultierende Polymere wird sodann gewaschen und getrocknet. Erforderlichenfalls wird es pelletisiert oder gepulvert und für die Praxis verwendet.

Andere herkömmliche Methoden zur Modifizierung und Verbesserung der oben beschriebenen Methoden können ebenfalls dazu verwendet werden, um einsetzbares hochschlagfestes Polystyrol herzustellen.

Bei den oben beschriebenen Methoden kann das Styrol teilweise durch andere Monomere ersetzt werden, die radikalisch mit Styrol copolymerisieren können. Die Menge des Comonomeren darf jedoch nicht über 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren mit Einschluß von Styrol hinausgehen. Beispiele für geeignete Comonomere sind aromatische Monovinylkohlenwasserstoffe, z. B. α -Alkylstyrolverbindungen, wie α -Methylstyrol, α -Äthylstyrol, α -Methylvinyltoluol, α -Dialkylstyrole und dergleichen, ringsubstituierte Alkylstyrole, wie Vinyltoluol, o-Äthylstyrol, p-Äthylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und dergleichen, ringsubstituierte Halogenstyrole, wie o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, o-Bromstyrol, 2,4-Dichlorstyrol und dergleichen, ringalkyl-ringhalogensubstituierte Styrole, wie 2-Chlor-4-methylstyrol, 2,6-Dichlor-4-methylstyrol und dergleichen, Vinylanthracen, Vinylanthracen, ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril, Methacrylnitril,

26 20 853

9

Äthacrylnitril und dergleichen, α - oder β -ungesättigte einbasische Säuren und Derivate davon, wie Acrylsäure, Methylacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Maleate, z. B. Dimethylmaleat, Diäthylmaleat, Dibutylmaleat, Fumarate, z. B. Dimethylfumarat, Diäthylfumarat, Dibutylfumarat und dergleichen. Bei den obengenannten Comonomeren enthält die als Substituent vorliegende Alkylgruppe gewöhnlich 1 bis 4 Kohlenstoffatome und sie schließt z. B. die Gruppen Isopropyl und Isobutyl ein. Die Comonomeren können entweder für sich oder als Gemisch von zwei oder mehreren Comonomeren verwendet werden. Unter den Comonomeren werden α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylnitril und Methylmethacrylat bevorzugt.

Das auf diese Weise erhaltene hochschlagfeste Polystyrol stellt eine Zusammensetzung mit einer zweiphasigen Struktur dar, bei der eine kleinere Menge von Kautschukteilchen, d. h. Polybutadien- oder Teilchen eines Copolymeren, bei dem das Butadien teilweise durch andere oder mehrere Comonomere ersetzt ist, dispergiert in einer größeren Menge von Polystyrol vorliegt. Die Kautschukteilchen schließen gewöhnlich Polystyrol ein. Ein Teil oder alle Kautschukteilchen werden auf das Polystyrol während der Polymerisation des Styrols aufgepfropft und sie bilden weiterhin durch Vernetzen ziemlich harte Teilchen. Das Gewichtsverhältnis Kautschuk zu Polystyrol in der resultierenden hochschlagfesten Polystyrolmasse beträgt 2 : 98 bis 20 : 80, vorzugsweise 3 : 97 bis 15 : 85.

Das so erhaltene hochschlagfeste Polystyrol hat eine sehr gute Schlagfestigkeit bei niederen Temperaturen im Vergleich zu herkömmlichen schlagfesten Polystyrolarten, die Styrol allein oder als Hauptkomponente besitzen. Im Vergleich zu den herkömmlichen Sorten besitzt es die gleiche oder sogar noch eine bessere Zugfestigkeit, Dehnung und andere physikalische Eigenschaften. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Produktivität des hochschlagfesten Polystyrols sehr hoch.

Das erfindungsgemäße hochschlagfeste Polystyrol kann zur Herstellung von verschiedenen Gegenständen für die Praxis unter Verwendung von verschiedenen Verformungs- und Gestaltungsmethoden, beispielsweise Spritzgießen, Extrudierungsverfahren und dergleichen, verwendet werden. Es wird bevorzugt für die Herstellung von Spritzgußgegenständen verwendet, die bei niederen Temperaturen angewendet werden sollen.

Bei der Verarbeitung können erforderlichenfalls Additive, wie Oxidationsinhibitoren, Ultraviolettabsorbentien, Schmiermittel, Trennmittel, Füllstoffe und dergleichen, sowie andere thermoplastische Harze, z. B. Polystyrol, Methacrylharze und dergleichen, zu dem hochschlagfesten Polystyrol gegeben werden.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert. Darin sind sämtliche Teile und Prozentmengen auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1 Vergleichsbeispiele 1 und 2

Polybutadien (Probe A) mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde wie folgt hergestellt.
In einen ummantelten Autoklav mit einem Innenvolu-

10

men von 10 l, der mit einem Rührer versehen war, und der gewaschen und getrocknet war und dessen Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 1 kg zuvor gereinigtes und getrocknetes Butadien und 4 kg n-Hexan eingebracht. Dazu wurde eine n-Hexanlösung, die 15% n-Butyllithium, d. h. 0,85 g n-Butyllithium, und 2 Mol Tetrahydrofuran pro Mol n-Butyllithium enthält, gegeben. Die Polymerisation wurde 3 h bei 70°C durchgeführt, wobei während der Polymerisation die Temperatur bei diesem Wert gehalten wurde. Zu dem resultierenden Polymeren wurden 0,2 Mol Tetrachlorkohlenstoff pro Mol n-Butyllithium als Kupplungsmittel gegeben und damit 30 min lang umgesetzt. Zu der resultierenden Polymerlösung wurde 12 g Di-t-butyl-4-methylphenol als Stabilisator gegeben und das Lösungsmittel wurde durch Erhitzen abdestilliert. Auf diese Weise wurde die Probe A erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Probe A sind in Tabelle I angegeben.

Die Mooney-Viskosität (ML₁₊₄) wurde wie folgt gemessen: Es wurde ein großer Rotor verwendet, der 1 min auf 100°C vorerhitzt worden war. Nach 4minütigem Drehen des Rotors wurden die Werte des Mooney-Viskosimeters abgelesen.

Die Lösungsviskosität (LV) einer Styrol-Lösung, die 5 Gew.-% Kautschuk, z. B. Polybutadien, enthielt, wurde mit einem Cannon-Fenske-Viskosimeter bei 25°C gemessen.

Die Mikrostruktur wurde unter Verwendung eines Infrarotspektrophotometers bestimmt und nach der Morello-Methode errechnet.

Zum Vergleich wurden die physikalischen Eigenschaften eines handelsüblichen Hoch-cis-Polybutadiens, das als Zähigkeitsmittel verwendet wird (Probe B) und eines Styrol/Butadien-Kautschuks, hergestellt durch Emulsionspolymerisation (Probe C) gemessen. Auch diese Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Unter Verwendung dieser Kautschuke wurden auf die folgende Weise durch Massepolymerisation schlagfeste Polystyrole hergestellt.

Ein Gemisch aus 5 Teilen Kautschuk (Proben A bis C gemäß Tabelle I), 95 Teilen Styrol, 8 Teilen Toluol und 0,5 Teilen 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol wurde bei Raumtemperatur mehr als 12 h gerührt, um das Zähigkeitsmittel aufzulösen. Die resultierende Lösung wurde in einen Reaktor eingebracht, in dem die Polymerisation durchgeführt wurde. Diese wurde in der Weise durchgeführt, daß die Temperatur innerhalb von 5 h von 100°C auf 130°C unter Rühren erhöht wurde, daß sodann die Temperatur im Verlauf von 7 h unter Rühren von 130°C auf 150°C erhöht wurde und schließlich die Temperatur im Verlauf von 3 h von 150°C auf 180°C erhöht wurde. Hierauf wurde die Temperatur auf 230°C erhöht und im Vakuum wurden nicht-umgesetzte Stoffe entfernt. Das resultierende Polymere wurde zerkleinert und in einem Extruder pelletisiert. Hierauf wurde das so erhaltene Polymere kompressionsverformt, um die Izod-Schlagfestigkeit, die Zugfestigkeit und die Dehnung nach der JIS-Norm K 6871 zu bestimmen. Andererseits wurde das erhaltene Polymere in einer Form mit einem Seitenausgang zu einem Gegenstand mit den Abmessungen 150 mm x 150 mm und einer Dicke von 2 mm spritzgegossen, um Probekörper für die Messung der Fallgewichts-Schlagfestigkeit zu bilden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

26 20 853

11

12

Tabelle I

	Beispiel Nr. Beispiel 1 Kautschukart Polybutadien	Vergleichsbeispiel 1 Polybutadien	Vergleichsbeispiel 2 Emulsionspolymerisierter Butadien-Styrol- Kautschuk
	Probe Nr. A	B	C
Mooney-Viskosität (ML_{1+4})	44	43	45
Viskosität der 5%igen Styrollösung (LV) (cps)	87 $LV = 1,98 \times ML_{1+4}$	91 $LV = 2,11 \times ML_{1+4}$	62 $LV = 1,38 \times ML_{1+4}$
Mikrostruktur			
1,2-Vinyl (%)	18,3	1,1	25,5
cis-1,4 (%)	34,0	98,0	18
Izod-Kerbschlagzähigkeit ($kg \cdot cm/cm$)			
23 °C	7,2	7,3	7,0
Zugfestigkeit (kg/cm^2)	220	185	230
Dehnung (%)	40	50	30
Fallgewichts-Schlagfestigkeit ($kg \cdot cm$)			
23 °C	15,8	5,1	12,0
-40 °C	13,8	4,3	4,0

Fußnote:

Die Fallgewichts-Schlagfestigkeit wurde bei den folgenden Bedingungen gemessen:

Probekörper: flache Platte ($150 \times 150 \times 2$ mm).

Höhe des Fallgewichtes: etwa 15 cm.

Krümmung am Scheitelpunkt des Fallgewichtes: etwa 20 mm.

Verwendetes Gewichtsincrement: 50 g.

Schlagfestigkeit: Schlagfestigkeitswert bei 50% Bruch.

Wie aus Tabelle I ersichtlich wird, bestehen hinsichtlich der Izod-Schlagfestigkeit keine Unterschiede zwischen dem Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Jedoch ist das Beispiel 1 hinsichtlich der Fallgewichts-Schlagfestigkeit, insbesondere bei niedriger Temperatur, weitaus besser als die Vergleichsbeispiele 1 und 2. Der Quellungsindex des Beispiels 1 betrug 10 bis 11, während die entsprechenden Werte der Vergleichsbeispiele 16 bzw. 11,5 betrugen. Der Quellungsindex zeigt den Grad des Quellens des unlöslichen Teils eines schlagfesten Polystyrols nach Auflösung in Toluol an.

Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiele 3 und 4

Polybutadiene mit verschiedenen 1,2-Vinylgehalten wurden wie folgt hergestellt.

Nach der im Beispiel 1 zur Herstellung der Probe A beschriebenen Weise wurde, mit der Ausnahme, daß als Kupplungsmittel Siliciumtetrachlorid anstelle von Tetrachlorkohlenstoff verwendet wurde, Polybutadien (Probe D) mit einer Mooney-Viskosität (ML_{1+4}) von 37, einer Viskosität der 5%igen Styrollösung von 78 cps und einem 1,2-Vinylgehalt von 17,5% erhalten. In der gleichen Weise, wie oben beschrieben, jedoch unter Verwendung von 0,2 Mol Hexamethylphosphoramid pro Mol n-Butyllithium anstelle von Tetrahydrofuran, wurde Polybutadien (Probe E) mit einer Mooney-Viskosität (ML_{1+4}) von 39, einer Viskosität der 5%igen Styrollösung von 85 cps und einem 1,2-Vinylgehalt von 29% erhalten.

Zum Vergleich wurde Polybutadien (Probe F) durch Lösungspolymerisation in Hexan unter Verwendung

von n-Butyllithium als Katalysator über einen Zeitraum von 5 Tagen bei 7°C hergestellt. Die Probe F hat eine Mooney-Viskosität (ML_{1+4}) von 31, eine Viskosität der 5%igen Styrollösung von 128 cps und einen 1,2-Vinylgehalt von 7,3%. In der gleichen Weise wie Probe F, jedoch unter weiterer Verwendung von 0,5 Mol Hexamethylphosphoramid pro Mol n-Butyllithium wurde Polybutadien (Probe G) mit einer Mooney-Viskosität (ML_{1+4}) von 45, einer Viskosität der 5%igen Styrollösung von 91 cps und einem 1,2-Vinylgehalt von 39% erhalten.

Mit diesen Polybutadienen (Proben D bis G) wurden durch Massepolymerisation, wie im Beispiel 1 beschrieben, schlagfeste Polystyrole hergestellt. Die Festigkeiten der Polystyrole wurden wie im Beispiel 1 beschrieben bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

26 20 853

13

14

Tabelle II

	Beispiel Nr.		Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
	Beispiel 2	Beispiel 3		
	Polybutadien-Probe Nr. D	E	F	G
Mooney-Viskosität (ML_{1+4})	37	39	31	45
Viskosität der 5%igen Styrollösung (LV) (cps)	78 $LV = 2,1 \times$ ML_{1+4}	85 $LV = 2,2 \times$ ML_{1+4}	128 $LV = 4,1 \times$ ML_{1+4}	91 $LV = 2,0 \times$ ML_{1+4}
Mikrostruktur				
1,2-Vinyl (%)	17,5	29,0	7,3	39,0
cis-1,4 (%)	33,0	28,5	47,6	20,3
Izod-Kerbschlagzähigkeit ($kg \cdot cm/cm$)				
23 °C	7,3	6,5	7,1	5,1
Zugfestigkeit (kg/cm^2)	230	215	190	240
Dehnung (%)	35	40	45	20
Fallgewichts-Schlagfestigkeit ($kg \cdot cm$)				
23 °C	15,9	13,1	9,0	8,0
-40 °C	13,6	11,9	5,7	5,4

Aus Tabelle II wird ersichtlich, daß die Produkte der Beispiele 2 und 3, bei denen Polybutadiene mit einem 1,2-Vinylgehalt von 17,5 und 29,0% verwendet worden sind und die erfindungsgemäße Beziehung zwischen der Lösungviskosität und der Mooney-Viskosität eingehalten wird, hinsichtlich der Fallgewichts-Schlagfestigkeit bei Raumtemperatur sehr gut sind und daß sich die Werte selbst bei so niedrigen Temperaturen wie -40°C kaum verschlechtern. Andererseits besitzt das Produkt des Vergleichsbeispiels 3, in dem der 1,2-Vinylgehalt

sehr niedrig ist, zwar eine ausgezeichnete Izod-Schlagfestigkeit, jedoch einen hohen Quellungsindex und es ist insbesondere bei niedriger Temperatur hinsichtlich der Fallgewichts-Schlagfestigkeit schlechter. Das Produkt des Vergleichsbeispiels 4, bei dem der 1,2-Vinylgehalt 39% ist, hat einen sehr niedrigen Quellungsindex und schlechtere Werte der Izod-Schlagfestigkeit und der Fallgewichts-Schlagfestigkeit als die Produkte der Beispiele 2 und 3.

Beispiele 4 bis 6, Vergleichsbeispiele 5 bis 7

Polybutadiene mit verschiedenen Werten der Lösungviskosität und der Mooney-Viskosität wurden wie folgt hergestellt.

Ähnlich wie im Beispiel 1 für die Herstellung der Probe A beschrieben, wurden drei Polybutadiene (Proben H-1, H-2, und H-3) gemäß Tabelle III erhalten, die den erfindungsgemäßen Bereichen entsprachen.

Zum Vergleich wurde Polybutadien außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs (Probe I) hergestellt, wobei ähnlich, wie im Beispiel 1 für die Herstellung der Probe A beschrieben, unter Verwendung einer großen Menge des Kupplungsmittel vorgegangen wurde.

Weiterhin wurde auch handelsübliches Polybutadien (Probe J) verwendet. Weiterhin wurde auch ein Polybutadien außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs (Probe K) hergestellt, wobei ähnlich, wie im Beispiel 1 hinsichtlich der Herstellung der Probe A beschrieben, vorgegangen wurde. Die jeweiligen Eigenschaften sind in Tabelle III zusammengestellt.

Mit diesen sechs Polybutadienen wurden schlagfeste Polystyrole durch Massepolymerisation gemäß Beispiel 1 hergestellt. Die Festigkeiten der Polystyrole wurden, wie im Beispiel 1 beschrieben, ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

	Beispiel Nr.			Vergleichsbeispiele		
	Beispiele					
	4	5	6	5	6	7
	Polybutadien-Probe Nr.					
	H-1	H-2	H-3	I	J	K
Mooney-Viskosität (ML_{1+4})	35	51	73	41	51	92
Viskosität der 5%igen Styrol- lösung (LV) (cps)	56 $LV = 1,60 \times$ ML_{1+4}	135 $LV = 2,65 \times$ ML_{1+4}	170 $LV = 2,33 \times$ ML_{1+4}	40 $LV = 0,98 \times$ ML_{1+4}	172 $LV = 3,37 \times$ ML_{1+4}	235 $LV = 2,55 \times$ ML_{1+4}

Fortsetzung

	Beispiel Nr.			Vergleichsbeispiele		
	Beispiele					
	4	5	6	5	6	7
	Polybutadien-Probe Nr.					
	H-1	H-2	H-3	I	J	K
Mikrostruktur						
1,2-Vinyl (%)	17,3	18,4	18,2	17,9	13,0	18,3
cis-1,4 (%)	34,3	34,2	34,5	34,2	35,0	35,2
Izod-Kerbschlagzähigkeit (kg · cm/cm)						
23 C	7,1	7,2	7,4	5,4	6,7	6,9
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	235	227	210	235	205	180
Dehnung (%)	34	34	35	20	35	38
Fallgewichts-Schlagfestigkeit (kg · cm)						
23 C	14,7	14,8	15,0	8,3	13,6	9,7
-40 C	13,6	13,5	13,1	5,7	12,7	6,4
Referenzwerte						
Viskosität der 10%igen Styrollösung (cps)	650	1500	1900	450	5600	7800

Wie aus Tabelle III ersichtlich wird, haben die Produkte der Beispiele 4 bis 6 ausgezeichnete Werte hinsichtlich der Izod-Schlagfestigkeit und der Fallgewichts-Schlagfestigkeit. Andererseits haben die Produkte des Vergleichsbeispiels 5, bei dem der LV-Wert 0,98 ML_{1,44} beträgt, keine guten Werte der Izod-Schlagfestigkeit und der Fallgewichts-Schlagfestigkeit, insbesondere bei niedriger Temperatur. Das Produkt des Vergleichsbeispiels 6 hat eine sehr gute Fallgewichts-Schlagfestigkeit, obgleich der 1,2-Vinylgehalt und die Beziehung zwischen dem LV-Wert und ML_{1,44} außerhalb der erfindungsgemäßen Bereiche liegen. Die

Viskosität der 10%igen Styrollösung, d. h. die Lösungsviskosität eines Styrols, das 10% Polybutadien enthält, ist jedoch beim Produkt des Vergleichsbeispiels 6 sowie beim Produkt des Vergleichsbeispiels 7 so hoch wie in Tabelle III angegeben. Wenn dieses Polybutadien daher in Styrol mit einer derart hohen Konzentration aufgelöst wird, dann dauert die Auflösung länger oder die resultierende Lösung ist sehr schlecht zu transportieren und sehr schlecht während der Polymerisation zu rühren. Die Probe J ist daher für den technischen Betrieb von Nachteil.

Beispiele 7 und 8 und Vergleichsbeispiele 8 bis 10

Proben A und E, die innerhalb der erfindungsgemäßen Bereiche liegen, und Proben B, F und G, die außerhalb der erfindungsgemäßen Bereiche liegen, wurden zur Herstellung von schlagfesten Polystyrolen durch Masse-Suspensions-Polymerisation in folgender Weise umgesetzt:

Polybutadien (Probe A, E, B, F oder G) (6 Teile) wurde zu 94 Teilen Styrol gegeben und es wurde 12 h zur vollständigen Auflösung bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden Lösung wurden 0,06 Teile t-Dodecylmercaptan gegeben und die Lösung wurde in Abwesenheit eines Katalysators unter 6-stündigem Erhitzen auf 115°C und unter Rühren massepolymerisiert. Zu der resultierenden Lösung, die etwa 35% polymerisiertes Styrol enthielt, wurden 0,3 Teile Trisnonylphenylphosphit und 0,1 Teil Di-t-butylperoxid, bezogen auf 100 Teile der Lösung, gegeben. Sodann

wurden 100 Teile der resultierenden teilweise polymerisierten Lösung in 100 Teilen Wasser suspendiert, das gelöst 0,15 Teile Polyvinylalkohol als Suspensionsstabilisator und 0,05 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat enthielt. Das Suspensionsgemisch wurde 5 h unter Rühren auf 120°C, sodann 3 h auf 130°C und schließlich 2 h auf 150°C erhitzt, um die Polymerisation praktisch zur Vervollständigung zu bringen. Das resultierende Polystyrol in Form von suspendierten Teilchen wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Zentrifugieren abgetrennt und mit warmem Wasser gewaschen und mit Luft getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Polystyrole wurden zur Messung der Schlagfestigkeiten wie im Beispiel 1 in Formkörper übergeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt:

26 20 853

17

18

Tabelle IV

	Beispiel Nr.		Vergleichsbeispiele		
	Beispiele				
	7	8	8	9	10
	Polybutadien-Probe Nr.				
	A	E	B	F	G
Izod-Kerbschlagzähigkeit (kg · cm/cm) 23°C	6,6	6,5	7,1	6,8	4,2
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	235	230	200	215	245
Dehnung (%)	40	40	35	30	20
Fallgewichts-Schlagfestigkeit (kg · cm) 23°C	17,2	15,8	6,1	8,5	9,7
-40°C	14,6	13,7	5,1	6,7	8,1

Aus der Tabelle IV wird ersichtlich, daß die Produkte der Beispiele 7 und 8, die durch Masse-Suspensions-Polymerisation erhalten worden sind, hinsichtlich der Fallgewichts-Schlagfestigkeit den Produkten der Vergleichsbeispiele 8 bis 10 überlegen sind.

Beispiel 9 Vergleichsbeispiel 11

Es wurden schlagfeste Acrylnitril/Butadien/Styrol-Harze, bei denen das Styrol teilweise durch Acrylnitril ersetzt worden war, durch Massenpolymerisation unter Verwendung der Polybutadiene Probe A und Probe J (zum Vergleich) auf folgende Weise hergestellt.

Polybutadien (Probe A und J) (3,5 Teile), 54,5 Teile Styrol, 20 Teile Acrylnitril, 20 Teile Toluol, 0,5 Teile Mineralöl, 0,2 Teile α -Methylstyrol-dimeres und 1,3 Teile 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol wurden bei Raumtemperatur mehr als 12 h lang miteinander verrührt, um das Zähigkeitsmittel vollständig aufzulösen. Die resultierende Lösung wurde in einen Reaktor eingegeben, worin die Polymerisation in der Weise durchgeführt wurde, daß die Temperatur im Verlauf von 2 h unter Rühren von 100 auf 130°C erhöht wurde, sodann im Verlauf von 3 h unter Rühren von 130 auf 150°C erhöht wurde und schließlich im Verlauf von 5 h von 150 auf 170°C erhöht wurde. Sodann wurde die Temperatur auf 230°C erhöht und im Vakuum wurden nicht-umgesetzte Substanzen entfernt. Das resultierende Polymere wurde zerkleinert und in einem Extruder pelletisiert.

Die so erhaltenen Terpolymere wurden zur Messung der Festigkeiten gemäß Beispiel 1 in Formkörper überführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

	Beispiel Nr.	
	Beispiel 9	Vergleichsbeispiel 11
	Polybutadien-Probe Nr. A	J
Izod-Kerbschlagzähigkeit (kg · cm/cm) 23°C	7,4	6,8
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	234	208
Dehnung (%)	37	38
Fallgewichts-Schlagfestigkeit (kg · cm) 23°C	17,4	16,1
-40°C	10,5	5,4

Aus Tabelle V wird ersichtlich, daß selbst dann, wenn das Styrol teilweise durch Acrylnitril ersetzt wird, das resultierende Acrylnitril/Butadien/Styrol-Harz mit Probe A (Beispiel 9) hinsichtlich der Izod-Schlagfestigkeit und der Fallgewichts-Schlagfestigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei niedriger Temperatur besser ist als das Produkt, das mit der Probe J erhalten worden ist (Vergleichsbeispiel 11).

Beispiel 10

Ein Butadien-Isopren-Copolymeres mit einem Isoprengehalt von 13,5 Gew.-% (Probe L) wurde mit Hilfe der Verfahrensweise hergestellt, die in Beispiel 1 zur Herstellung eines Polybutadiens (Probe A) beschrieben ist. Unter Verwendung der erhaltenen Probe L und unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde hochschlagfestes Polystyrol hergestellt. Die Festigkeitswerte des Polystyrols und die Eigenschaften der Probe L wurden in gleicher Weise bestimmt, wie in Beispiel 1, und sind in der nachstehenden Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

Struktur bzw. Eigenschaften	Beispiel 10
Art des Kautschuks	Butadien-Isopren-Copolymeres (Probe L)
Mooney-Viskosität (ML ₁₊₄)	47
Lösungviskosität einer 5%igen Styrol-Lösung (LV) (cps)	85 (LV = 1,81 × ML ₁₊₄)
Isoprengehalt (%)	13,5
Mikrostruktur des Polybutadien-Anteils	
1,2-Vinyl (%)	18,3
cis-1,4 (%)	34,0
Izod-Schlagfestigkeit (Kerbschlagfestigkeit), kg · cm/cm/23°C	7,7
Zugfestigkeit (kg/cm ²)	212
Dehnung (%)	43
Fallgewicht-Schlagfestigkeit (kg · cm) 23°C	14,5
-40°C	11,5